

**PRODUCTION OF FLUORITE AND FLUORITE FOR
PHOTOLITHOGRAPHY**

Patent Number: JP11240798
Publication date: 1999-09-07
Inventor(s): SAKUMA SHIGERU; MIZUGAKI TSUTOMU; TAKANO SHUICHI
Applicant(s): NIKON CORP;; OYO KOKEN KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP11240798
Application Number: JP19980045541 19980226
Priority Number(s):
IPC Classification: C30B29/22; C30B33/02; H01L21/027
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluorite single crystal, by which a fluorite single crystal having sufficiently small birefringence and capable of using to an optical system in photolithography, especially, having a large aperture (≥ 200 mm θ) and good optical characteristic and capable of using to photolithography having ≤ 250 nm wavelength is obtained.

SOLUTION: This method for producing the objective fluorite single crystal comprises heat-treating a fluorite single crystal by a step for housing the fluorite single crystal in a container capable of making the interior airtight, hermetically closing the container, subjecting the interior of the container to vacuum evacuation and raising a temperature in the container to a prescribed temperature (first temperature) lower than a melting point of the fluorite single crystal and a step for retaining the temperature in the container at a prescribed temperature (first temperature) for a prescribed time and a step for lowering the temperature in the container to a room temperature to improve optical characteristics. In this case, maximum temperature in heat treatment is set to a prescribed temperature (first temperature) in the range within 1020 deg.C to 1150 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240798

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月 7日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 3 0 B 29/22

C 3 0 B 29/22

C

33/02

33/02

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 1 5 D

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-45541

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月26日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(71) 出願人 593217890

応用光研工業株式会社

東京都福生市大字熊川1642番地26

(72) 発明者 佐久間 繁

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72) 発明者 水垣 勉

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

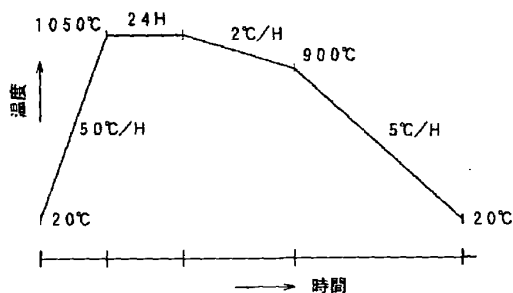
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍石の製造方法及び光リソグラフィー用の蛍石

(57) 【要約】

【課題】 複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径(φ200mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる蛍石単結晶の製造方法を提供すること。

【解決手段】 気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後、前記容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度(第1温度)まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度(第1温度)に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、熱処理の最高温度を1020~1150℃の範囲にある所定温度(第1温度)としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法。



実施例1に記載の熱処理スケジュール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後

に、前記容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度（第1温度）まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度（第1温度）に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、熱処理の最高温度を1020～1150℃の範囲にある所定温度（第1温度）としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法。

【請求項2】 気密化可能な第1容器内に、蛍石単結晶及びフッ素化剤を収納した第2容器を設置して前記第1容器を密閉し、前記第1容器内を真空排気した後に、前記第1容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度（第1温度）まで昇温させるとともに、前記第2容器内をフッ素ガス雰囲気とする工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記所定温度（第1温度）に所定の時間、保持する工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を室温まで降温する工程と、前記第1容器内を大気開放する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、熱処理の最高温度を1020～1150℃の範囲にある所定温度（第1温度）としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記最高温度（第1温度）から室温までの冷却速度を2℃/時間以下としたことを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 前記最高温度（第1温度）から600～800℃の範囲或いは700～900℃の範囲（またはそれらの近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を2℃/時間以下としたことを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項5】 前記第2温度から室温までの冷却速度を5℃/時間以下としたことを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 光リソグラフィー用の光学系に使用可能な大口径（φ200mm以上）の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 屈折率差 Δn が 2×10^{-8} 以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 光軸方向における複屈折の値が2 nm/cm 50

以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項6または7記載の製造方法。

【請求項9】 光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が5 nm/cm以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】 大口径（φ200mm以上）で光軸方向における複屈折の値が2 nm/cm以下である光（波長250 nm以下）リソグラフィー用の蛍石単結晶。

【請求項11】 光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が5 nm/cm以下である請求項10記載の蛍石単結晶。

【請求項12】 屈折率差 Δn が 2×10^{-8} 以下である請求項10または11に記載の蛍石単結晶。

【請求項13】 気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後

に、前記容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、

冷却速度による処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程では、冷却を十分にゆっくりに行い、前記影響がそれよりも小さい低温領域（高温領域よりも低温の領域）における冷却工程では、速めに冷却することで、処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上効果と生産性（納期及びコスト）とのバランスをとることを特徴とする蛍石単結晶の製造方法。

【請求項14】 気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後

に、前記容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、

熱処理時における蛍石単結晶の酸化を防止するために、前記容器内に不活性ガスを封入し、かつ前記容器内の圧力を1気圧（または略1気圧）に保持して熱処理を行うことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法。

【請求項15】 気密化可能な第1容器内に、蛍石単結晶及びフッ素化剤を収納した第2容器を設置して前記第1容器を密閉し、前記第1容器内を真空排気した後に、前記第1容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記

蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度まで昇温させるとともに、前記第2容器内をフッ素ガス雰囲気とする工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記所定温度に所定の時間、保持する工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を室温まで降温する工程と、前記第1容器内を大気開放する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、少なくとも熱処理時における蛍石単結晶の酸化を防止するために、前記フッ素化剤を気化させて前記第2容器内をフッ素ガス雰囲気にし、かつ前記第1容器内の圧力を1気圧（または略1気圧）に保持して熱処理を行うことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、KrF、ArFエキシマレーザーやF₂レーザーを用いた各種機器（例えば、ステッパー、CVD装置、核融合装置など）のレンズ、窓材等の光学系に、特に波長250nm以下の光リソグラフィー装置（例えば、KrF、ArFエキシマレーザーやF₂レーザーを用いた光リソグラフィー装置）における光学系に、用いて好適な大口径（φ200mm以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる製造方法と、光（波長250nm以下）リソグラフィー用の蛍石単結晶に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年において、VLSIはますます高集積化、高機能化され、論理VLSIの分野ではチップ上により大きなシステムが盛り込まれるシステムオンチップ化が進行している。これに伴い、その基板となるシリコン等のウェハ上において、微細加工化及び高集積化が要求されている。そして、シリコン等のウェハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィーにおいては、ステッパーと呼ばれる露光装置が使用されている。

【0003】VLSIの中でDRAMを例にあげると、近年256M以上の容量が現実のものとなり、加工線幅が0.35μm以下と微細になっているため、光リソグラフィー技術のかなめであるステッパーの投影レンズには、高い結像性能（解像度、焦点深度）が要求されている。解像度と焦点深度は、露光に用いる光の波長とレンズのNA（開口数）によって決まる。

【0004】露光波長λが同一の場合には、細かいパターンほど回折光の角度が大きくなるので、レンズのNAが大きくなければ回折光を取り込めなくなる。また、露光波長λが短いほど、同一パターンにおける回折光の角度は小さくなるので、レンズのNAは小さくてよいことになる。解像度と焦点深度は、次式により表される。

【0005】解像度＝ $k_1 \cdot \lambda / NA$

焦点深度＝ $k_2 \cdot \lambda / (NA)^2$

（ここで、 k_1 、 k_2 は比例定数）

上式より、解像度を向上させるためには、レンズのNAを大きくする（レンズを大口径化する）か、或いは露光波長λを短くすればよく、またλを短くする方が焦点深度の点で有利であることが判る。

【0006】まず、光の短波長化について述べると、露光波長λがしたいに短波長となり、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）を光源とするステッパーも市場に登場するようになってきた。250nm以下の短波長領域においては、光リソグラフィー用として使える光学材料は非常に少なく、蛍石及び石英ガラスの2種類の材料が用いられている。

【0007】次に、レンズの大口径化について述べると、単に大口径であればよいというものではなく、屈折率の均質性等の光学特性に優れた石英ガラスや蛍石単結晶が要求される。ここで、従来の蛍石単結晶の製造方法（一例）を示す。蛍石単結晶は、ブリッジマン法（ストックバーガー法、ルツボ降下法）により製造されている。

【0008】紫外域または真空紫外域において使用される蛍石単結晶の場合、原料として天然の蛍石を使用することはなく、化学合成により作製された高純度原料を使用することが一般的である。原料は粉末のまま使用することが可能であるが、この場合、熔融したときの体積減少が激しいため、半熔融品やその粉碎品を用いるのが普通である。

【0009】まず、育成装置の中に前記原料を充填したルツボを置き、育成装置内を $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空雰囲気保持する。次に、育成装置内の温度を蛍石の融点以上まで上昇させてルツボ内の原料を熔融する。この際、育成装置内温度の時間的変動を抑えるために、定電力出力による制御または高精度なPID制御を行う。

【0010】結晶育成段階では、0.1～5mm/h程度の速度でルツボを引き下げることにより、ルツボの下部から徐々に結晶化させる。融液最上部まで結晶化したところで結晶育成は終了し、育成した結晶（インゴット）が割れないように、急冷を避けて簡単な徐冷を行う。育成装置内の温度が室温程度まで下がったところで、装置を大気開放してインゴットを取り出す。

【0011】サイズの小さい光学部品や均質性の要求されない窓材などに用いられる蛍石の場合には、インゴットを切断した後、丸めなどの工程を経て最終製品まで加工される。これに対して、ステッパーの投影レンズなどに用いられ、高均質が要求される蛍石単結晶の場合には、インゴットのまま簡単なアニールが行われる。そして、目的の製品別に適当な大きさに切断加工された後、さらにアニールが行われる。

【0012】ところで、特開平8-5801号公報には、光リソグラフィー用の蛍石が記載され、350nm以下の特定波長帯域で使用される場合に、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が10nm/cm以下である蛍

石が開示されている。光路差が光学系の結像性能に与える影響は、波長の何倍であるかという数値で表され（例えば $\lambda/10$ など）、その係数が小さいほど影響は少ない。例えば、光路差10nmの場合に、波長 $\lambda=248\text{nm}$ では光路差は $10/248=0.040\lambda$ であり、 $\lambda=193\text{nm}$ では光路差は $10/193=0.052\lambda$ となる。

【0013】即ち、同じ光路差の10nmであっても効果としては、 $\lambda=193\text{nm}$ の方が影響が大きく、結像性能は悪化する。そのため、次世代のArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いたステッパーの投影レンズにおいては、光路差10nm/cmではまだ不十分であり、複屈折による光路差がさらに小さい蛍石が必要とされている。

【0014】なお、以下においては、複屈折による単位長さあたりの光路差のことを単に複屈折と呼ぶ。また、この複屈折のことを一般的には歪と呼ぶことも多い。これは材料自体に複屈折がない場合でも、歪によって複屈折を生ずることが多いためである。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、蛍石はブリッジマン法により製造されている。そして、通常のブリッジマン法により蛍石を成長させた後は、蛍石が割れない程度に（或いは切断が可能な程度に）徐冷し、インゴットとして取り出す。インゴットから目的とするサイズに直接切り出すこともあるが、体積が増大すればするほど複屈折や屈折率不均質が大きくなるため、複数のブロックに切断後、さらに熱処理工程にかけることで品質を向上させている。

【0016】この熱処理工程の期間は、生産性を鑑みて従来では1週間から2週間程度が一般的であり、そのため、熱処理工程全体に対する時間占有率が大きい冷却過程（工程）での冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{H}\sim 5^\circ\text{C}/\text{H}$ としていた。しかしながら、このような蛍石単結晶のアニール（熱処理）により得られた蛍石単結晶は、屈折率の均質性が悪く、また複屈折が大きすぎるという問題点があった。

【0017】そのため、光リソグラフィーにおける光学系に使用できる蛍石単結晶が得られ難く、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用できる大口径（ $\phi 200\text{mm}$ 以上）の蛍石単結晶が得られないという問題点があった。本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、蛍石単結晶を熱処理することにより、屈折率の均質性がよく、複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（ $\phi 200\text{mm}$ 以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる蛍石単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【0018】或いは、本発明は前記大口径（ $\phi 200\text{mm}$ 以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるという効果を奏するだけでなく、かかる効果と生産性とのバランスがとれた蛍石単結晶の製造方法を提供することを目的

とする。或いは、本発明は光（波長250nm以下）リソグラフィー用の蛍石単結晶を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は第一に「気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後に、前記容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度（第1温度）まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度（第1温度）に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、熱処理の最高温度を $1020\sim 1150^\circ\text{C}$ の範囲にある所定温度（第1温度）としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法（請求項1）」を提供する。

【0020】また、本発明は第二に「気密化可能な第1容器内に、蛍石単結晶及びフッ素化剤を収納した第2容器を設置して前記第1容器を密閉し、前記第1容器内を真空排気した後に、前記第1容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度（第1温度）まで昇温させるとともに、前記第2容器内をフッ素ガス雰囲気とする工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記所定温度（第1温度）に所定の時間、保持する工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を室温まで降温する工程と、前記第1容器内を大気開放する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、熱処理の最高温度を $1020\sim 1150^\circ\text{C}$ の範囲にある所定温度（第1温度）としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法（請求項2）」を提供する。

【0021】また、本発明は第三に「前記最高温度（第1温度）から室温までの冷却速度を $2^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下としたことを特徴とする請求項1または2記載の製造方法（請求項3）」を提供する。また、本発明は第四に「前記最高温度（第1温度）から $600\sim 800^\circ\text{C}$ の範囲或いは $700\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲（またはそれらの近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を $2^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下としたことを特徴とする請求項1または2記載の製造方法（請求項4）」を提供する。

【0022】また、本発明は第五に「前記第2温度から室温までの冷却速度を $5^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下としたことを特徴とする請求項4記載の製造方法（請求項5）」を提供する。また、本発明は第六に「光リソグラフィー用の光学系に使用可能な大口径（ $\phi 200\text{mm}$ 以上）の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の製造方法（請求項6）」を提供する。

【0023】また、本発明は第七に「屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項6記載の製造方法（請求項7）」を提供する。また、本発明は第八に「光軸方向における複屈折の値が 2 nm/cm 以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項6または7記載の製造方法（請求項8）」を提供する。

【0024】また、本発明は第九に「光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が 5 nm/cm 以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の製造方法（請求項9）」を提供する。また、本発明は第十に「大口径（ $\phi 200 \text{ mm}$ 以上）で光軸方向における複屈折の値が 2 nm/cm 以下である光（波長 250 nm 以下）リソグラフィー用の蛍石単結晶（請求項10）」を提供する。

【0025】また、本発明は第十一に「光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が 5 nm/cm 以下である請求項10記載の蛍石単結晶（請求項11）」を提供する。また、本発明は第十二に「屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下である請求項10または11に記載の蛍石単結晶（請求項12）」を提供する。また、本発明は第十三に「気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後に、前記容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、冷却速度による処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程では、冷却を十分にゆっくりと行い、前記影響がそれよりも小さい低温領域（高温領域よりも低温の領域）における冷却工程では、速めに冷却することで、処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上効果と生産性（納期及びコスト）とのバランスをとることを特徴とする蛍石単結晶の製造方法（請求項13）」を提供する。

【0026】また、本発明は第十四に「気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後に、前記容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、熱処理時における蛍石単結晶の酸化を防止するために、前記容器内に不活性ガスを封入し、かつ前記容器内の圧力を1気圧（または略1気圧）に保持して熱処理を行うことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法（請求項14）」を提供する。

【0027】また、本発明は第十五に「気密化可能な第1容器内に、蛍石単結晶及びフッ素化剤を収納した第2容器を設置して前記第1容器を密閉し、前記第1容器内を真空排気した後に、前記第1容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度まで昇温させるとともに、前記第2容器内をフッ素ガス雰囲気とする工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記所定温度に所定の時間、保持する工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を室温まで降温する工程と、前記第1容器内を大気開放する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、少なくとも熱処理時における蛍石単結晶の酸化を防止するために、前記フッ素化剤を気化させて前記第2容器内をフッ素ガス雰囲気にし、かつ前記第1容器内の圧力を1気圧（または略1気圧）に保持して熱処理を行うことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法（請求項15）」を提供する。

20 【0028】

【発明の実施の形態】 蛍石単結晶の光学特性を向上させる（例えば複屈折を小さくする）ために行う熱処理（アニール）は、どのような装置や雰囲気で行われるかだけでなく、どのようなスケジュールで行われるかが重要なポイントとなる。例えば、熱処理の最高温度は何℃であり、室温から最高温度まで何時間で昇温させるか、また最高温度で何時間保持したのち、何時間で室温まで冷却させるか、といったスケジュールが重要となる。

30 【0029】そこで、本発明者らが鋭意研究したところ、最高温度としては、 $1020 \sim 1150^\circ\text{C}$ が最適であることを見いだした。即ち、 1150°C 以上では蛍石内部に散乱原因となる欠陥が生成し易くなり、 1020°C 以下では光学特性の向上に与えるアニール効果が少ないことが判った。そこで、本発明（請求項1～9）にかかる製造方法では、熱処理の最高温度を $1020 \sim 1150^\circ\text{C}$ の範囲にある所定温度（第1温度）とした。

40 【0030】そして、本発明（請求項1～9）によれば、屈折率の均質性がよく、複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長 250 nm 以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（ $\phi 200 \text{ mm}$ 以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる。なお、前記最高温度の保持時間は、例えば24時間程度であればよいが、処理物（蛍石単結晶）の口径や体積が大きくなれば長くすることが好ましい。

50 【0031】また、室温から最高温度に至る昇温速度は、熱衝撃による処理物（蛍石単結晶）への悪影響が発生しない範囲にて設定するとよい。次に、前記最高温度に所定時間保持した後の冷却工程であるが、処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上にはこの工程が特に重要であ

る。即ち、冷却速度を遅くすればするほど光学特性の向上効果は大きくなり、逆に冷却速度が速すぎると、十分な効果が得られない。

【0032】そこで、本発明（請求項3）にかかる製造方法では、前記最高温度（第1温度）から室温までの冷却速度を2℃/時間以下とした。また、本発明者らは、最高温度から600～800℃の範囲（またはその近辺）或いは700～900℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）に至る高温領域の冷却工程における冷却速度が処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上に与える影響が特に大きいことを見いだした。

【0033】そこで、本発明（請求項4）にかかる製造方法では、前記最高温度（第1温度）から600～800℃の範囲或いは700～900℃の範囲（またはそれらの近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を2℃/時間以下とした。本発明（請求項3、4）によれば、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（φ200mm以上）で光学特性が極めて良好な蛍石単結晶が得られる。

【0034】ところで、冷却時間の長さは生産性（納期及びコスト）に大きく影響するので、その点からはできる限り冷却時間が短い（冷却速度が速い）方がよい。そこで、本発明者らは、冷却速度による処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程では、前述したように冷却を十分にゆっくりと行うが、前記影響がそれよりも小さい低温領域（高温領域よりも低温の領域）における冷却工程では、速めに冷却することで、処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上効果と生産性（納期及びコスト）とのバランスをとることとした（請求項13）。

【0035】具体的には、本発明（請求項5）にかかる製造方法では、前記最高温度（第1温度）から600～800℃の範囲或いは700～900℃の範囲（またはそれらの近辺）にある所定温度（第2温度）までの高温領域における冷却速度を2℃/時間以下とし、さらに前記第2温度から室温までの低温領域における冷却速度を5℃/時間以下とした。

【0036】そのため、本発明（請求項5）によれば、大口径（φ200mm以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるという前記効果を奏するだけでなく、かかる効果と生産性とのバランスをとることができる。このように、大口径（φ200mm以上）の蛍石にかかる熱処理においては、冷却速度による処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域の冷却工程では、非常にゆっくりと冷却する（冷却速度：2℃/時間以下）ことが重要である。

【0037】例えば、後述する比較例のように、最高温度から900℃まで（高温領域）を3℃/時間という速すぎる速度で冷却したのでは、光学特性が良好な蛍石が得られない。また、その後の低温領域における冷却工程で

も、あまり急激に冷却することは避けた方がよい。

【0038】なお、処理物（蛍石単結晶）の大型化に伴い、高温領域及び／または低温領域における冷却工程（特に高温領域における冷却工程）を単段階（冷却速度が一種類）から複数段階（冷却速度が二種類以上）とすることが好ましい。即ち、処理物（蛍石単結晶）が大型化するにつれて、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、高温領域及び／または低温領域における冷却工程（特に高温領域における冷却工程）を細分化する（単段階における冷却速度よりも遅い速度の冷却工程を一または二以上付加する）ことが好ましい。

【0039】なお、この場合には、細分化の数の増大に伴って高温領域全体及び／または低温領域全体の温度範囲を拡張してもよい。また、処理物（蛍石単結晶）の大型化に伴い、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、第2温度が含まれる温度範囲をより高い範囲に設定（高温側へシフト）したり、温度範囲を縮小することが好ましい。

【0040】例えば、600～800℃の範囲或いは700～900℃の範囲（またはそれらの近辺）と設定した第2温度が含まれる温度範囲を処理物（蛍石単結晶）の大型化に伴って、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、650～850℃、750～950℃、700～800℃、800～900℃、800～850℃、850～900℃、900～950℃等のように高い範囲や狭い範囲に変更することが好ましい。

【0041】或いは、処理物（蛍石単結晶）の大型化に伴い、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、冷却工程の細分化、第2温度が含まれる温度範囲の拡張または縮小、各温度領域の高温側へのシフトを適宜組み合わせることが好ましい。かかる構成にすることにより、処理物（蛍石単結晶）が更に大型化しても、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径で光学特性が良好な蛍石単結晶を得られるばかりか、生産性（納期及びコスト）をも十分に満たすことができる。

【0042】本発明（請求項13）にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な大口径（φ200mm以上）の蛍石単結晶を得る場合に有効である。本発明（請求項13）にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下で大口径（φ200mm以上）の蛍石単結晶を得る場合に有効である。

【0043】本発明（請求項13）にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な光軸方向における複屈折の値が2nm/cm以下で大口径（φ200mm以上）の蛍石単結晶を得る場合に有効である。また、本発明（請求項13）にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が5nm/cm以下で大口径

($\phi 200\text{mm}$ 以上)の蛍石単結晶を得る場合に有効である。

【0044】本発明(請求項1~5)にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な大口径($\phi 200\text{mm}$ 以上)の蛍石単結晶を得る場合に有効である(請求項6)。また、本発明(請求項1~5)にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下で大口径($\phi 200\text{mm}$ 以上)の蛍石単結晶を得る場合に有効である(請求項7)。

【0045】また、本発明(請求項1~5)にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な光軸方向における複屈折の値が 2nm/cm 以下で大口径($\phi 200\text{mm}$ 以上)の蛍石単結晶を得る場合に有効である(請求項8)。また、本発明(請求項1~5)にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が 5nm/cm 以下で大口径($\phi 200\text{mm}$ 以上)の蛍石単結晶を得る場合に有効である(請求項9)。

【0046】このように、本発明により、 $\phi 200\text{mm}$ 以上の大きな蛍石においてはこれまで不可能であった複屈折の小さい蛍石を得ることが可能となり、光(波長250nm以下)リソグラフィー用の蛍石(例えば投影レンズに使用する)として実用に耐えるものが供給できるようになった。また、屈折率の均質性に関しても、充分な均質度に達するものであった。

【0047】即ち、請求項10~12に記載された複屈折の値が小さくかつ大口径($\phi 200\text{mm}$ 以上)の光(波長250nm以下)リソグラフィー用の蛍石単結晶は、これまでは得られなかったが、本発明(請求項1~9、13)により製造可能となった。なお、直径200mm、厚さ50mmの素材(蛍石)に関して、複屈折の測定を平面に垂直な方向(これを光軸方向と呼ぶ)と、それに垂直な方向(これを側面方向と呼ぶ)について行ったところ、側面方向においては360度の回転があるが、測定をしてみるとほぼ同じ値になることがわかった。

【0048】また、光軸方向と側面方向では、単位長さあたりの光路差として、側面方向の方が2倍以上大きいこともわかった。熱処理を行って光学特性が良好な蛍石を得るための本発明にかかる製造装置は、処理物(蛍石)を囲む容器を有し、その外側に加熱手段を有するものがよい。また、熱処理中は、処理物(蛍石)に温度むらがないことが望ましい。

【0049】熱処理の雰囲気については、空気中では70 $^{\circ}\text{C}$ 以上で蛍石の酸化反応が進むため、不活性ガスの雰囲気、真空中雰囲気、またはフッ素ガス雰囲気で行うが、高温状態下における大気圧(容器外)と容器内圧力との圧力差による熱処理容器(気密化可能な容器または第1

容器)の変形や破壊を防止して、その結果、光(波長250nm以下)リソグラフィー用の蛍石単結晶が安定して得られるように、前記容器内または第1容器内の圧力を大気圧に等しい(または略等しい)圧力である1気圧(または略1気圧)に保持して熱処理を行うことが好ましい(請求項14、15)。

【0050】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0051】

【実施例1】熱処理を行って光学特性が良好な蛍石を得るための本実施例にかかる製造装置は、熱処理対象の蛍石単結晶を収納した後に密閉されて真空排気される気密化可能な第1容器(ステンレス容器)と、該第1容器内に配置され蛍石単結晶及びフッ素化剤を収納する第2容器(カーボン容器)と、前記第1容器に接続された真空排気系と、前記第1容器の外側に配置されたヒーターとを有する。

【0052】この装置を用いて、サイズ $\phi 200\text{mm} \times 50\text{mm}$ の蛍石を以下のスケジュール(全工程の所要日数:約13日、図1参照)に従って熱処理することにより、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径($\phi 200\text{mm}$ 以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶を製造した。

[温度履歴]	[温度変化速度]	[所要時間]
20 \rightarrow 1050 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}/\text{H}$	21H
1050 \rightarrow 1050 $^{\circ}\text{C}$	—	24H
1050 \rightarrow 900 $^{\circ}\text{C}$	2 $^{\circ}\text{C}/\text{H}$	75H
900 \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}$	5 $^{\circ}\text{C}/\text{H}$	176H

即ち、本実施例の製造方法では、熱処理の最高温度を1050 $^{\circ}\text{C}$ (1020 \sim 1150 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にある第1温度)として所定時間(24H)保持し、かつ前記第1温度より900 $^{\circ}\text{C}$ (600 \sim 800 $^{\circ}\text{C}$ の範囲或いは700 \sim 900 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にある第2温度)までの高温領域における冷却工程では、冷却速度を2 $^{\circ}\text{C}/\text{H}$ (1 $^{\circ}\text{C}/\text{H}$ 以下)とした。

【0053】また、前記第2温度より室温までの低温領域における冷却工程では、冷却速度を5 $^{\circ}\text{C}/\text{H}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{H}$ 以下)とした。製造した蛍石単結晶の複屈折と屈折率均質性を測定したところ、複屈折(光軸方向)の最大値が1.5nm/cm、側面歪(側面方向の複屈折)が5nm/cmであり、また屈折率均質性は $\Delta n=1.2\text{E}-6$ 、球面補正後のRMS(2乗平均平方根)が70E-4 λ ($\lambda=632.8\text{nm}$)であり、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用できる非常に良好な光学特性であった。

【0054】本実施例では、冷却速度による処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程では、冷却を充分にゆっくりと行い、前記影響がそれよりも小さい低温領域における冷却工程では、速めに冷却することで、処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上効果と生産性(納期及びコスト)と

のバランスをとっている。

【0055】そのため、本実施例によれば、屈折率の均質性がよく、複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径(φ200mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるだけでなく、生産性(納期及びコスト)をも十分に満たすことができた。

【0056】

【実施例2】実施例1と同じ装置を用いて、サイズφ210mm×52mmの蛍石を以下のスケジュール(全工程の所要日数:約25日、図2参照)に従って熱処理することにより、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径(φ200mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶を製造した。

〔温度履歴〕	〔温度変化速度〕	〔所要時間〕
20→1080℃	30℃/H	35H
1080→1080℃	—	36H
1080→800℃	1℃/H	280H
800→20℃	3℃/H	260H

即ち、本実施例の製造方法では、熱処理の最高温度を1080℃(1020～1150℃の範囲にある第1温度)として所定時間(36H)保持し、かつ前記第1温度より800℃(600～800℃の範囲或いは700～900℃の範囲にある第2温度)までの高温領域における冷却工程では、冷却速度を1℃/H(2℃/H以下)とした。

【0057】また、前記第2温度より室温までの低温領域における冷却工程では、冷却速度を3℃/H(5℃/H以下)とした。製造した蛍石単結晶の複屈折と屈折率均質性を測定したところ、複屈折(光軸方向)の最大値が1.8nm/cm、側面歪(側面方向の複屈折)が4nm/cmであり、また屈折率均質性は $\Delta n=1.8E-6$ 、球面補正後のRMS(2乗平均平方根)が58E-4λ(λ=632.8nm)であり、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用できる非常に良好な光学特性であった。

【0058】本実施例では、冷却速度による処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程では、冷却を十分にゆっくりと行い、前記影響がそれよりも小さい低温領域における冷却工程では、速めに冷却することで、処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上効果と生産性(納期及びコスト)とのバランスをとっている。

【0059】そのため、本実施例によれば、屈折率の均質性がよく、複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径(φ200mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるだけでなく、生産性(納期及びコスト)をも十分に満たすことができた。

【0060】

【比較例】実施例1と同一の装置を用いて、サイズφ200mm×50mmの蛍石を以下のスケジュール(全工程の所要日数:約12日、図3参照)に従って熱処理することにより蛍石単結晶を製造した。

〔温度履歴〕	〔温度変化速度〕	〔所要時間〕
20→1050℃	50℃/H	21H
1050→1050℃	—	24H
1050→900℃	3℃/H	50H
900→20℃	5℃/H	176H

即ち、本比較例の製造方法では、熱処理の最高温度を1050℃として所定時間(24H)保持した後、生産性を良くするために900℃までを3℃/Hの速度で冷却した。そして、900℃から室温までは冷却速度を5℃/Hとした。

【0061】製造した蛍石単結晶の複屈折と屈折率均質性を測定したところ、複屈折(光軸方向)の最大値が3.2nm/cm、側面歪(側面方向の複屈折)が16nm/cmであり、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用できる光学特性ではなかった。即ち、本比較例では、冷却速度による処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程での冷却が速すぎたため、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用できる良好な光学特性を有する蛍石単結晶を得ることができなかった。

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、屈折率の均質性がよく、複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径(φ200mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる。

【0063】或いは、本発明によれば、大口径(φ200mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるばかりか、生産性(納期及びコスト)をも十分に満たすことができる。本発明により、φ200mm以上の大きな蛍石においてはこれまで不可能であった複屈折の小さい蛍石を得ることが可能となり、光(波長250nm以下)リソグラフィー用の蛍石として実用に耐えるものが供給できるようになった。また、屈折率の均質性に関しても、充分な均質度に達するものであった。

【0064】また、熱処理に要する時間は2～4週間であり、生産上特に問題となる時間ではなく、コストアップも最小限に抑えることができた。

【0065】

【図面の詳細な説明】

【0066】

【図1】は、実施例1の熱処理スケジュールを示す履歴図である。

【0067】

【図2】は、実施例2の熱処理スケジュールを示す履歴図である。

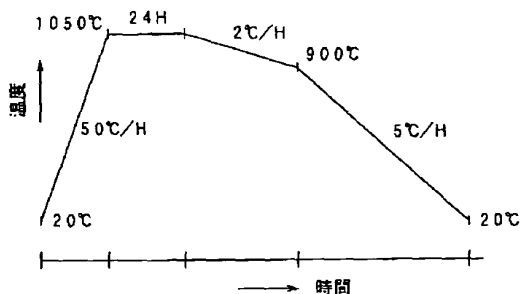
【0068】

* 履歴図である。

【図3】は、従来（比較例）の熱処理スケジュールを示*

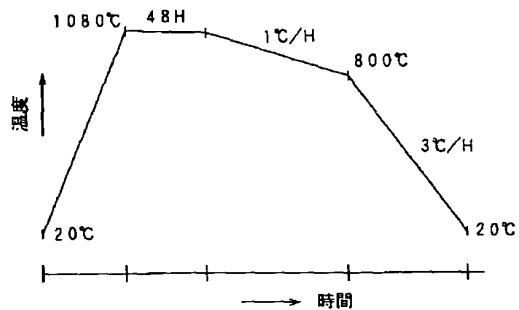
以上

【図1】



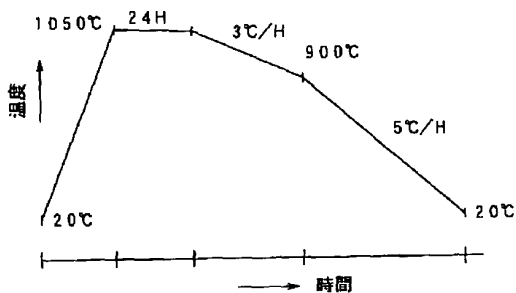
実施例1に記載の熱処理スケジュール

【図2】



実施例2に記載した熱処理スケジュール

【図3】



比較例に記載した熱処理スケジュール

フロントページの続き

(72)発明者 高野 修一

東京都福生市大字熊川1642番地26 応用光
研工業株式会社内